

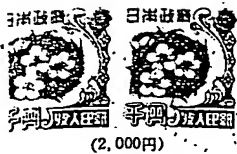
MORUTARU OYOBI KONKURIITOYOKUKIRENKOSEIGENSUIZAI

Patent number: JP51017219
Publication date: 1976-02-12
Inventor: YAMAMOTO TSUNEO; MIURA TOYOJI
Applicant: TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD
Classification:
- international: (IPC1-7): C04B13/20; C04B13/24
- european:
Application number: JP19740088019 19740802
Priority number(s): JP19740088019 19740802

Report a data error here

Abstract not available for JP51017219

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



特許願

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和49年8月2日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気進行性減水剤
2. 発明者 佐々木 隆夫 外1名
住所 愛知県名古屋市昭和区栄町1-7-6
氏名 山本 隆夫 外1名
3. 特許出願人 株式会社 竹本油研
住所 愛知県名古屋市昭和区栄町2-5-5
氏名 取締役社長 竹本 三郎
4. 代理人 干 / 67 TEL 03-352-3752
住所 東京都杉並区南荻窪3丁目11番10号
氏名 弁護士 天谷 次一 (5732)
5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 委任状 1通

49-08801J

① 特開昭 51-17219

④ 公開日 昭51. (1976) 2. 12

② 特願昭 49-88019

② 出願日 昭49. (1974) 5. 2

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

6030 41
6030 41

⑤ 日本分類

22(3)D91
22(3)D231

⑥ Int. Cl²

C04B 13/20
C04B 13/24

明 細 書

発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気進行性減水剤。

特許請求の範囲

ナフタレンとメチルナフタレンとの重量比80:20〜20:80の混合物をスルフォン化し、次いでホルマリンと共に縮合させて得られた反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用空気進行性減水剤。

発明の詳細な説明

本発明はその製造時における縮合反応の容易な、且つ、空気進行性の優れたモルタル及びコンクリート用減水剤に関する。

従来よりコンクリート用減水剤としてリグニンスルフォン酸塩、オキシカルボン酸塩、ナフタレンスルフォン酸、ホルマリン縮合物の塩等が、一般に使用されている。

然しながらリグニン系及びオキシカルボン系減水剤は誤つて過剰に使用した場合には、コンクリートの凝結遅延、硬化不良等を生じる。従つて

しばしば障害を起しているのが実状である。又セメント分散法(特公昭41-1737号)によるナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物の塩は過剰使用の場合でも比較的安全で、且つ或る範囲では使用量に比例した減水効果を示す減水剤ではあるが、他方では次の如き問題点を有している。

即ち、この方法では、工業化学雑誌第62巻844頁及び明細書にも記載されている如く通常の方法でナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合を行うと固化現象が起り、工業的に製造することは困難である。従つて特公昭41-1737号の発明では、この固化現象をなくすために、一旦固化したものに更に水とホルマリンと酸媒とを適量追加し、更に反応を進めることによつて始めて明記の困難を解決することが出来たものであるが、又此の縮合物はコンクリート二次製品分野のように空気進行性を要しない用途では支障はないが、空気進行必要とするモルタル及びコンクリート用減水剤として使用する場合には、それ自体に即溶

性があるため、この製品では空気進行剤（以下A B剤と称す）を多量に使用しなければならない。更に最近のような骨材事情悪化の状態では骨材として空気進行性の悪い山砂、砕砂等を使用しなければならない場合があり、更に、A B剤を増加せねばならず、それを増加しても所定量の空気を進行することが困難な場合もある。

本発明者等は、これらの問題点を解消するため種々研究した結果、本発明に到達することか出来たものである。

即ち、本発明はナフタレンとメチルナフタレンとの重量比80:20~20:80の混合物をスルホン化し、次いでホルマリンと共に縮合させて得た反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用の空気進行性減水剤を提供するものである。

本発明の減水剤を製造する方法について説明すると、先づ、原料であるナフタレンとメチルナフタレンとを所定配合比に混合し、濃硫酸を添加し反応温度160~170℃、反応時間2~4時間

を得ることができる利点を有するものであり、その理由については充分明確にし得ないが恐らく次のようなことではないかと思われる。

即ち、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合における後述段階がスルホン酸へのホルマリン付加反応にあり（工業化学雑誌第67巻1401頁）、メチルナフタレンスルホン酸がナフタレンスルホン酸と共存することにより、容易に高縮合物に移行させることが出来るからと思われる。これを実験例によつて説明すると次の如くである。

先づナフタレン12.8g、p-メチルナフタレン14.2g及びナフタレン14.8とp-メチルナフタレン7.8の混合物に各三岩を同一条件で反応127gを用いて165℃で2時間スルホン化し、100℃に冷却後、水64ccを加え、ベンゼン100ccで2回抽出し水反応物を除去する。次いで得られた三岩のスルホン化物に37gホルマリン40gを加え、100℃で4時間縮合を行つた後、水100ccを加え、常法に従ひライミングソーライシオンしてソータ塩とする。これ

でスルホン化を行う、次いで水、濃硫酸、ホルマリンを順次に添加し反応温度95~105℃、反応時間5~8時間で縮合反応を実施する。縮合反応終了後、水を所定量加えて希釈し、消石灰で中和し沈殿した石膏を濾別して本発明の減水剤を得る。

原料として使用するメチルナフタレンはホルマリン縮合反応を円滑にするため、成る可くp-メチルナフタレンの含有量の多いものが好ましい。メチルナフタレンの配合比は20%以下の場合は縮合反応の円滑性が無く、得られる減水剤の空気進行性が悪くなる。又その配合比が80%以上の場合は高縮合物が得られ難く、得られる減水剤の減水性が劣るものとなり、空気進行性は過多になるので両者の配合比は20%~80%が適当である。

本発明においては、前述した如くナフタレンとメチルナフタレンを併用することにより、両者の混合物をスルホン化したものとホルマリンとの縮合反応中に固化が起ることなく容易に高縮合物

を乾燥粉末化し、常法に従つてスルホクロライド化し、G. P. O（ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィー）により、それぞれの分子量分布を測定した。このホルマリン縮合反応の過程を推察するため低縮合物の段階に止めて測定した結果は、第1図~第3図に示す如くである。

図面は前記各ホルマリン縮合物のスルホクロライド化したもののG. P. O（ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィー）による分子量分布を示すものであり、充填剤にポリスチレンゲルを使用し流出溶剤としてテトラヒドロフランを使用した。

図面の横軸は試料中に含まれる分子量の違つた混合物を分離するに要する溶剤の量で、この量が多い程分子量は小さくなる。また、その縦軸は吸光度を示しこれは純溶媒の吸光度と試料溶液の吸光度との差を示すもので、この差（ピークの高さ）は試料溶液中の分離された試料の量に比例するものである。

第1図はナフタレン単独の場合、第2図はp-メチルナフタレン単独の場合、第3図はナフタレ

ンと β -メチルナフタレン混合の場合をそれぞれ示すものであり、各図の中に示す数字はホルマリン縮合したナフタレン核の数を示すものである。

第1図に見られるようにナフタレン単独の場合は、未反応物が多いが高縮合物も可成り生成していることから、 β -ナフタレンスルホン酸は、ホルマリンとの付加反応は遅いが一旦付加が起ると縮合反応は急速に進行すると考えられる。

一方第2図で見られるように β -メチルナフタレン単独の場合は、ノ核体は少いが、3〜4核体の所で縮合のピークがあり、低縮合物はあまり生成していないことから、ホルマリンとの付加反応は β -ナフタレンスルホン酸単独の場合よりも反応が早く、縮合反応は殆んど3〜4核体迄に止まっている。

また第3図で見られるようにナフタレンと β -メチルナフタレン混合の場合は、ノ核体はメチルナフタレン単独の場合よりも少く、縮合物のピークは5核体以上となっており、第1図と第2図のものが単に混合されたものではなく、相乗効果則

までも本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

ナフタレン、メチルナフタレンの所定量を所定の配合比に配合して濃硫酸127gを添加し温度160℃で反応時間2時間でスルホン化し、次いで100℃で逐冷却し水80cc、濃硫酸49g、37%ホルマリン73gを加え反応温度95℃、反応時間6時間で縮合反応を行なった。反応液を300ccを加えて希釈し、消石灰を用いて中和し副生石灰を沈別後、濃縮乾燥し粉末化して減水膏を得た。

この縮合反応物の物性を測定した結果を示すと第1表の如りである。尚ナフタレン及びメチルナフタレンの各単独並びにその両者を本発明で決定した範囲外の量で混合した場合のものを比較例として併記した。

には縮合反応して、高縮合物を生成するものと考えられる。

以上のことからしてナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合に於ける反応性の相違は相乗的に作用し、それぞれ単独の場合よりも縮合反応が円滑で且つ容易に進行することは明らかである。

上述の如くで本発明によれば、ナフタレンスルホン酸単独のホルマリン縮合物を使用した場合に比較して、縮合反応時に固化することなく反応工程時の操作が簡単に円滑に縮合反応を実施することか出来ると共に、得られた縮合物はモルタル及びコンクリート用減水剤としてはメチルナフタレンの混合比の上昇に伴い進行空気量が増加する故、適切な配合比を選べば、A B剤を併用しなくても所定量の空気を進行させることが可能となる。尚進行空気量が不足する場合には少量のA B剤を併用することにより目的を達成することも出来る。

次に本発明の実施例を挙げて説明するが、あく

第 1 表

項目	例	ナフタレンとメチルナフタレンの混合物		①生成物の粘度	②起 泡 度 ml	
		配合比	ナフタレン	メチルナフタレン	直 後	5 分 後
本 発 明 例	1	75:25	99g	33g	4.5	3.5
	2	50:50	67g	67g	4.5	3.8
	3	25:75	34g	102g	5.3	4.0
比 較 例	4	85:15	110g	20g	7.5	1.8
	5	15:85	20g	118g	5.0	4.0
	6	—	128g	—	7.7	1.5
	7	—	—	142g	5.3	4.0

注①；乾性粉末品を30%水溶液とし、30℃にてキャノンフエンスケ粘度計により測定した動粘度。

②；乾性粉末品を1%水溶液とし、100cc共検付メスシリンダーにその50ccを入れ密栓して上下に30回激しく転倒攪拌し、その直後及び5分後の泡の量をメスシリンダー目盛より読み取る。

第1表に示す如く融合生成物の粘度は本発明のものが何れも比較例に比較して低く、反応中にも粘度がナフタレン単独の場合程高くならなかつた(ナフタレン単独の場合—比較例6—は融合反応終了時に反応物が固化し攪拌困難な状態となつた)。

次に上記第1表における減水剤及び市販品の減水剤を使用してコンクリートを作つた場合の試験結果を比較例と共に示すと第2表及び第3表の通りである。

第 2 表

項目	配合比%		W/O	S/A	単位 水量	減水率	スランプ	空気量	圧縮強度(Kg/cm ²)		
	ナフタレン	エチル ナフタレン							7日	28日	
例	1	2	49.7	40	149	7	7.8	2.3	311	440	
本	1	75	25	49.7	40	149	7	7.8	2.3	311	440
発	2	50	50	49.0	〃	147	8	7.5	3.6	306	434
明	3	25	75	49.0	〃	147	8	7.2	4.5	297	422
比	6	100		50.0	〃	150	6	7.6	1.5	299	431
較	7		100	49.7	〃	149	7	6.7	6.3	285	399
例	8	無添加	53.3	〃	160	—	7.4	1.0	260	390	

②③；市販品 ナフタレンスルホン酸ホルマリン高重合物の塩を主成分とする減水剤を固形分としてセメントに対し0.25%使用した。

第2表より明らかな如くナフタレン単独の比較例、6よりもメチルナフタレンの混合比が増加するに従い空気進行量が増加する。比較例7のメチルナフタレン単独の場合はスランプは小さく空気進行量が多く減水剤としての性能は劣る。

第3表はコンクリートに同一空気量を進行させる割合のA、B剤の使用量を市販品と比較して示したもので、本発明のものがメチルナフタレンを併用したことにより、A、B剤の使用量が可成り少くて済むことがわかる。

図面の簡単な説明

図面はナフタレン及びメチルナフタレンの各単独並びにその両者の混合物の三者をスルホン化したものをそれぞれホルマリンと融合せしめたホルマリン融合物のスルホクロライド化したもの

1) 使用材料としてのセメントは小野田及び住友普通ポルトランドセメントを等量混合使用(比3/6)。

2) 骨材は大井川産川砂(最大寸法2.5mm比重2.63 $\rho_m = 678$)を使用した。

3) 単位セメント量は300kg/m³、目標スランプは7.5cm、減水剤の添加量は固形分で使用セメント重量の0.5%で試験方法はすべてJIS-Aに従つた。

第 3 表

項目	A E 剤	W / C	S / A	単位 水量	減水率	スランプ	空気量	圧縮強度(Kg/cm ²)		
	使用量%	%	%	kg/m ³	%	cm	%	7 日	28 日	
例 6										
本 発 明	1	0.01	46.3	38	139	13	7.4	4.1	320	449
	2	0.005	"	"	"	7.7	4.3	316	445	
	3	0.0	"	"	"	7.5	4.2	312	440	
比 較 例	市販品	"	"	"	"	7.3	4.1	319	446	
	無添加	53.3	40	160	—	7.6	1.0	263	397	

②； A、B剤 アルキルエトキシサルフェート
10%水溶液のセメントに対す

のO、P、Qによる分子量分布を示すものであり、
図1図はナフタレン単独の場合、第2図はメチル
ナフタレン単独の場合、第3図はナフタレンとメ
チルナフタレン混合の場合のものを示すものであ
る。

図面符号の説明

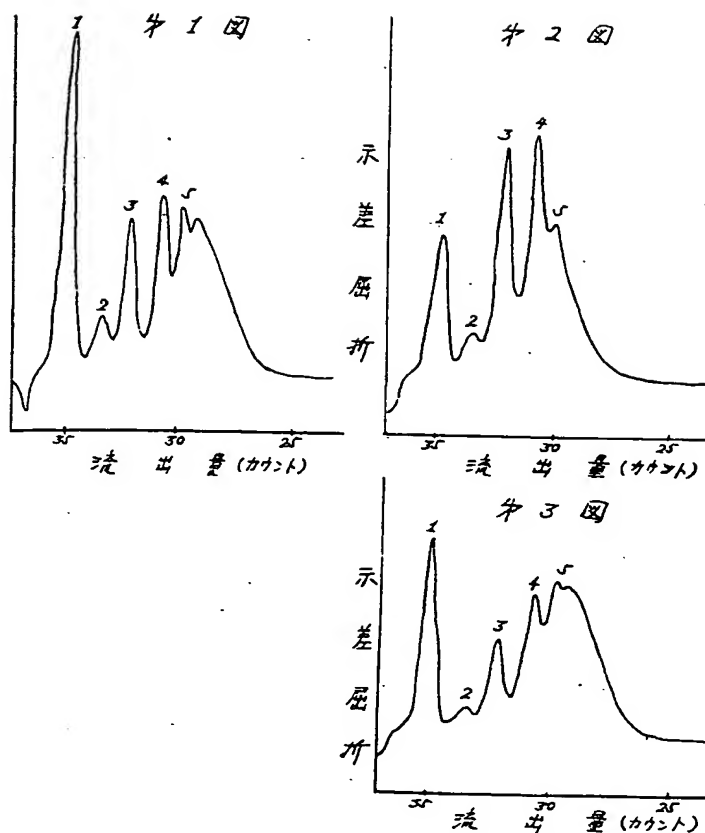
1乃至5はホルマリン融合したナフタレン杉そ
れぞれの数を示すものである。

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 天谷次

6 掲載以外の発明者

住 所 愛知 県 津 島 郡 幸 田 町 深 溝 西 の 入 13 番 地
氏 名 三 浦 豊 司



手続補正書 (自発)

昭和50年8月12日

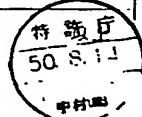


特許庁長官 斎藤 英雄 殿

- 1 事件の表示 特願昭49-88019号
- 2 発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気運行情性減水剤
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
カフカリシキナトマ
愛知県瀬都市港町2番5号
ナカモト
竹本油脂株式会社
- 4 代理人
東京都杉並区南荻窪3丁目11番10号
井野士 天谷 次一 (5732)
- 5 補正の対象 明細書の発明の作製を説明の施
- 6 補正の内容

明細書中の誤記を次表のように補正する。

頁	行	誤	補正	頁	行	誤	補正
6	14	現	示	12	5	478	278
7	17(行末)	メタル	脚 跡	12	8	0.5	0.25
9	5	160℃	165℃	13	17	メタル	B-メタル
9	7	95℃	約95℃	14	2	メタル	B-メタル
11	第2段 配合比の欄	エタレン ナフタレン	メタル ナフタレン	14	3~4	メタル	B-メタル



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.